# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

08-031229

(43) Date of publication of application: 02.02.1996

(51)Int.CI.

H01B 1/16 H01B 1/00

H05K 1/09 // H05K 3/12

(21)Application number : 06-162052

(71) Applicant: KYOCERA CORP

(22) Date of filing:

14.07.1994

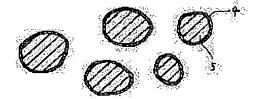
(72)Inventor: AOKI KAZUO

# (54) COPPER PASTE

## (57) Abstract:

PURPOSE: To provide a copper paste that does not deflect a wiring board greatly and enables a wiring conductor to be strongly bonded to an insulating base by using copper powders covered with aluminum oxide at their surfaces in the fabrication of the copper paste used for forming a wiring conductor.

CONSTITUTION: This copper paste contains copper powders 5 covered with aluminum oxide 4 at their surfaces; an organic binder for caking the copper powders; and a solvent for setting the organic binder at a predetermined viscosity. Preferably 0.02 to 1.0 parts by weight of aluminum oxide are used for 100 parts by weight of copper powder.



# **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

# (12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-31229

(43)公開日 平成8年(1996)2月2日

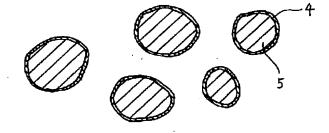
(51) Int. C1. 6	3	識別記号	庁内整理番号	FΙ	技術表示箇所
H 0 1 B	1/16	Z			
	1/00	Α	7244 - 5 L	•	
H 0 5 K	1/09	Α	7726 – 4 E		
// H05K	3/12	В	7511 – 4 E		
	審査請求	未請求 請求」	質の数 2 O	L	(全6頁)
(21)出願番号	特別	顏平6−162052		(71)出願人	000006633
					京セラ株式会社
(22)出願日	平成6年(1994)7月14日				京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地
					の22
				(72)発明者	青木 一夫
					鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式 会社鹿児島国分工場内
•					

# (54)【発明の名称】銅ペースト

# (57)【要約】

【目的】配線基板に大きな反りを発生させることなく、 また配線導体を絶縁基体に強固に被着させることができ る銅ペーストを提供することにある。

【構成】表面が酸化アルミニウム4 で被覆されている銅粉末5 と、前記銅粉末5を粘結する有機バインダーと、前記有機バインダーを所定粘度とする溶剤とを含む銅ペースト。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】表面が酸化アルミニウムで被覆されている 銅粉末と、前記銅粉末を粘結する有機バインダーと、前 記有機バインダーを所定粘度とする溶剤とを含む銅ペー スト。

【請求項2】前記酸化アルミニウムが銅粉末100 重量部 に対し0.02乃至1.0 重量部であることを特徴とする請求 項1に記載の銅ペースト。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は配線基板の配線導体に使 用される銅ペーストに関するものである。

[0002]

【従来技術】従来、半導体素子が搭載される回路配線基 板や半導体素子を収容する半導体素子収納用パッケージ 等に使用される配線基板は、電気絶縁性に優れた酸化ア ルミニウム質焼結体から成る絶縁基体と、該絶縁基体の 表面に被着されたタングステン、モリブデン等の高融点 金属粉末からなる配線導体とにより構成されている。

アルミニウム、酸化珪素、酸化カルシウム、酸化マグネ シウム等から成る原料粉末に適当な有機バインダー、可 塑剤、溶剤を添加混合して泥漿状となすとともにこれを 従来周知のドクターブレード法やカレンダーロール法等 のシート成形技術を採用してセラミックグリーンシート (セラミック生シート)を得、次にタングステン、モリ ブデン等の高融点金属粉末に適当な有機バインダー、可 塑剤、溶剤を添加混合して得た金属ペーストを前記セラ ミックグリーンシートの表面にスクリーン印刷法等の厚 膜手法により所定パターンに印刷塗布し、最後に前記金 30 属ペーストが所定パターンに印刷途布されたセラミック グリーンシートを還元雰囲気中、約1600℃の温度で焼成 し、酸化アルミニウム粉末とタングステン、モリブデン 等の高融点金属粉末とを焼結一体化させることによって 製作されている。

【0004】しかしながら、近時、半導体素子は高集積 化、高速化が急激に進み、該半導体素子を上記の配線基 板に搭載、収容した場合、以下に述べる欠点を有したも のとなる。

【0005】即ち、

(1) 半導体素子を構成するシリコンの熱膨張係数と半 導体素子収納用パッケージや回路配線基板等の絶縁基体 に使用される酸化アルミニウム質焼結体の熱膨張係数が  $2\pi^{2}$   $\pi^{2}$   $\pi^$ /℃~7.5 ×10-6/℃であり、大きく相違していること から両者に半導体素子を作動させた際に発生する熱が印 加されると両者間に大きな熱応力が発生し、該熱応力に よって半導体素子が破壊したり、絶縁基体より剥離して しまう。

配線基板等の絶縁基体に使用される酸化アルミニウム質 焼結体は、その比誘電率が9~10(室温 1 MHz)と高い ため、絶縁基体に設けた配線導体を伝搬する信号の伝搬 速度が遅く、そのため電気信号の高速伝搬を要求する半 導体素子はその収容、搭載が不可となる。

【0007】(3)配線導体を形成するタングステン、 モリブデン等はその電気抵抗値が高いため、配線導体を 伝わる電気信号の電圧降下が大きく、そのため配線導体 を微細とし配線基板を小型高密度化することが困難とな 10 る。等の欠点を有していた。

【0008】そこで上記欠点を解消するために、絶縁基 体を比誘電率が低く、且つその熱膨張係数がシリコンの 熱膨張係数と近似するガラスセラミックス焼結体で形成 し、且つ配線導体を電気抵抗値が低い銅で形成した配線 基板が提案されている。

【0009】かかるガラスセラミックス焼結体から成る 絶縁基体に銅から成る配線導体を被着形成した配線基板 は一般に、ガラスセラミックス粉末に適当な有機バイン ダー、可塑剤、溶剤を添加混合し、これをシート状に形 【0003】かかる従来の配線基板は一般に、まず酸化 20 成したガラスセラミックグリーンシート上に銅粉末を主 成分とする銅ペーストを所定パターンに印刷塗布した 後、前記銅ペーストが印刷塗布されたガラスセラミック スグリーンシートを必要に応じ複数枚上下に積層すると ともにこれを窒素雰囲気等の非酸化雰囲気中約750~10 00℃の温度で焼成し、ガラスセラミックスと銅粉末とを 焼結一体化させることによって製作される。

> 【0010】また前記配線基板の製作に使用される銅ペ ーストは、例えば平均粒径が約2 ~5 μm程度の銅粉末 にガラスフィラー、有機バインダー、溶剤等を添加混合 しペースト状としたものが使用されている。

#### [0.011]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この従 来の銅ペーストは、銅粉末の焼結開始温度が約600 ℃程 度であり、絶縁基体となるガラスセラミックスの焼結開 始温度(約700~800℃)より極めて低い。このため銅 ペーストが印刷途布されたガラスセラミックグリーンシ ートを焼成し、ガラスセラミックスと銅粉末とを焼結一 体化させることによって配線基板を作製する際、銅ペー ストがガラスセラミックスより早く焼結収縮し、その結 果、配線基板に大きな反りが発生したり、配線導体の絶 縁基体への被着強度が小さいものとなる欠点を誘発し

【0012】更に、この従来の銅ペーストは銅粉末の焼 結開始温度が600 ℃であり、銅ペースト中のバインダー が完全に熱分解して外部に飛散する温度(約650℃)よ り低い。このため銅ペーストが印刷塗布されたガラスセ ラミックグリーンシートを焼成し、ガラスセラミックス と銅粉末とを焼結一体化させることによって配線基板を 作製する際、銅ペースト中のバインダーが完全に分解飛 【0006】(2)半導体素子収納用パッケージや回路 50 散する前に銅粉末の焼結が開始し、その結果、分解飛散

しきれなかったバインダーが配線導体の中にカーボンと して残留し、配線導体にフクレを発生させてしまうとい う欠点を誘発した。

#### [0013]

【発明の目的】本発明は上記諸欠点に鑑み案出されたも のであり、その目的は配線基板に大きな反りを発生させ ることがなく、また配線導体を絶縁基体に強固に被着さ せることができる新規な銅ペーストを提供することにあ

### [0014]

【課題を解決するための手段】本発明の銅ペーストは、 表面が酸化アルミニウムで被覆されている銅粉末と、前 記銅粉末を粘結する有機バインダーと、前記有機バイン ダーを所定粘度とする溶剤とを含むことを特徴とするも のである。

【0015】また本発明の銅ペーストは、前記酸化アル ミニウムが銅粉末100 重量部に対し0.02乃至1.0 重量部 であることを特徴とするものである。

#### [0016]

【作用】本発明の銅ペーストによれば、表面が酸化アル 20 する半導体素子3 の収容、搭載が可能となる。 ミニウムで被覆されている銅粉末を含むことから焼結開 始温度がガラスセラミックスの焼結開始温度(700 ~80 0 ℃) に近似する700 ~800 ℃となり、その結果、銅ペ ーストが印刷塗布されたガラスセラミックグリーンシー トを焼成し、ガラスセラミックスと銅粉末とを焼結一体 化させることによって配線基板を製作する際、銅ペース トとガラスセラミックスとは略同時に焼結収縮して配線 基板が平坦となるとともに配線導体の絶縁基体への被着 強度が極めて大きなものとなる。

【0017】また本発明の銅ペーストによれば、表面が 30 たりすることもない。 酸化アルミニウムで被覆されている銅粉末を含むことか ら焼結開始温度が銅ペースト中のバインダーが完全に分 解飛散する温度 (650 ℃) 以上の700 ~800 ℃となり、 その結果、ガラスセラミックスと銅粉末とを焼結一体化 させることによって配線基板を製作する際、銅ペースト 中のバインダーが完全に分解飛散した後で銅粉末が焼結 を開始するため、配線導体中にバインダーの一部がカー ボンとして残留することはなく、従って配線導体にフク レを発生させることはない。

## [0018]

【実施例】次に本発明を添付の図面を基に詳細に説明す

【0019】図1は本発明の銅ペーストを用いて製作さ れる配線基板の一実施例を示し、1は絶縁基体、2 は配 線導体である。

【0020】前記絶縁基体1は、ガラスセラミックス焼 結体から成り、例えば、酸化珪素37重量%、酸化アルミ ニウム35重量%、酸化マグネシウム10重量%、酸化ジル コニウム5 重量%、酸化カルシウム2 重量%、酸化リチ ウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム等を微量含むもの 50 で形成されている。

【0021】前記絶縁基体1は酸化珪素、酸化アルミニ ウム、酸化マグネシウム等の成分から成るガラスセラミ ックス原料粉末に適当な有機バインダー、可塑材、溶剤 等を添加混合して泥漿状となすとともにこれを従来周知 のドクターブレード法、カレンダーロール法等のシート 成形技術を採用してガラスセラミックスグリーンシート とし、しかる後、前記ガラスセラミックスグリーンシー トに適当な打ち抜き加工を施すとともに、これを窒素雰 囲気中約750~1000℃の温度で焼成することによって製 作される。

【0022】また前記絶縁基体1には、その上面に銅の 焼結体から成る配線導体2 が被着されており、該配線導 体2 には半導体素子3 等が電気的に接続されている。

【0023】前記上面に配線導体が被着されている絶縁 基体1 はこれを構成するガラスセラミックス焼結体の比 誘電率が6 (室温1MHz) であり、低いことから配線導体 2 を伝わる電気信号の伝搬速度を速いものとなすことが でき、その結果、絶縁基体1上に信号の高速伝搬を要求

【0024】前絶縁基体1はまたこれを構成するガラス セラミックス焼結体の熱膨張係数が3.5 ×10-6/℃~5. 0 ×10-6/℃であり、半導体素子3 を構成するシリコン の熱膨張係数 (3.0 ×10-6/℃~3.5 ×10-6/℃) と近 似することから絶縁基体1 上に半導体素子3 を搭載した 後、絶縁基体1 と半導体素子3 の両者に半導体素子3が 作動時に発する熱等が印加されても両者間には大きな熱 応力が発生することはなく、その結果、前記熱応力によ って半導体素子3 が破壊したり、絶縁基体1 より剥離し

【0025】更に前記絶縁基体1の上面に被着された配 線導体2 は、絶縁基体1 の上面に搭載、収容される半導 体素子3 を外部電気回路等に電気的に接続する際の導電 路として作用し、銅の焼結体で形成されている。

【0026】尚、前記銅の焼結体から成る配線導体2は 銅の電気抵抗値が低いことから、配線導体2 を伝搬する 電気信号の電圧降下を極めて小さいものとなし、これに よって配線導体2 を微細化して配線基板の小型高密度化 を達成することができる。

【0027】また前記銅の焼結体から成る配線導体2 40 は、後述する銅ペーストを絶縁基体1となるガラスセラ ミックグリーンシートに予め従来周知のスクリーン印刷 法を採用して所定パターンに印刷塗布しておくことによ って絶縁基体1の上面に被着される。

【0028】前記配線導体2を形成する銅ペーストは、 図2に示すように、表面が酸化アルミニウム4 で被覆さ れた平均粒径2 ~10 μ m、BET値が0.5 ~1.0m²/g 程 度の銅粉末5 に、有機バインダー、有機溶剤等を添加混 合することによって形成されている。

【0029】前記表面が酸化アルミニウム4 で被覆され

た銅粉末5 は、銅粉末5 が配線導体2 に導電性を付与す る作用を為し、表面を被覆する酸化アルミニウム4が銅 粉末5 の焼結を抑制し、焼結開始温度をガラスセラミッ クス焼結体の焼結開始温度に近似し、且つバインダーが 完全に分解飛散する温度以上の700 ~800 ℃にする作用 を為す。

【0030】前記銅ペーストは銅粉末5 の表面を酸化ア ルミニウム4 で被覆し、その焼結開始温度を700 ~800 ℃としたことから、この銅ペーストが印刷塗布されたガ ラスセラミックグリーンシートを焼成し、ガラスセラミ 10 ックスと銅粉末とを焼結一体化させることによって配線 基板を製作する際、銅ペーストとガラスセラミックスと は略同時に焼結収縮して配線基板を平坦となすとともに 配線導体2 の絶縁基体1 への被着強度を極めて大きなも のとなすことができる。

【0031】また前記銅ペーストは銅粉末5 の表面を酸 化アルミニウム4 で被覆し、その焼結開始温度を700 ~ 800 ℃としたことから、この銅ペーストが印刷塗布され たガラスセラミックグリーンシートを焼成し、ガラスセ ラミックスと銅粉末とを焼結一体化させることによって 20 配線基板を製作する際、銅ペースト中のバインダーが完 全に分解飛散した後で銅粉末が焼結開始するため、配線 導体中にバインダーの一部がカーボンとして残留するこ とはなく、従って、配線導体にフクレのない配線基板を 得ることができる。

【0032】尚、前記表面が酸化アルミニウム4 で被覆 された銅粉末5 は、例えば銅粉末を硫酸アルミニウム、 塩化アルミニウム等のアルミニウム塩溶液中に浸漬後、 これを乾燥加熱処理することによって、或いはアルキル アルミネート等の有機アルミネートにより被覆した後、 これを熱処理することによって形成される。

【0033】また前記表面が酸化アルミニウム4 で被覆 された銅粉末5 は、酸化アルミニウム4 の量が銅粉末10 0 重量部に対して0.02乃至1.0 重量部の範囲となるよう に調整しておくと、銅ペーストの焼結開始温度がガラス セラミックスの焼結開始温度に極めて近似し、これによ ってガラスセラミックスと銅粉末とを焼結一体化させる ことによって配線基板を製作する際、配線基板を平坦と して、且つ配線導体2の絶縁基体1 への被着強度を極 めて大きなものとなすことができる。従って、前記表面 40 が酸化アルミニウム4で被覆された銅粉末5 は、酸化ア ルミニウムの量を銅粉末100 重量部に対し0.05乃至1.0 重量部の範囲としておくことが好ましい。

【0034】更に前記銅ペーストには酸化アルミニウム 4 で被覆された銅粉末5 を粘結してペースト状とするた めの有機バインダーが添加されている。

【0035】前記有機バインダーとしてはエチルセルロ ースやニトロセルロースやアクリル系樹脂等の有機高分 子材料が使用され、銅粉末100 重量部に対し、0.5 重量 リーンシートに所定パターンに印刷塗布した際、銅ペー ストのパターンがセラミックグリーンシートより剥がれ 易くなる傾向にあり、また10.0重量部を越えると、銅ペ ーストの粘性が髙くなり、ガラスセラミックグリーンシ

ートにスクリーン印刷法により印刷する際の印刷性が悪 くなる傾向にある。従って、前記有機バインダーは銅粉 100 重量部に対し、0.5 乃至10.0重量部の範囲としてお くことが好ましい

更にまた前記銅ペーストには該銅ペーストに流動性を付 与するための溶剤が添加されている。

【0036】前記溶剤は、ブチルカルビトールアセテー トやアルファテルピネオール等が使用され、銅粉末100 重量部に対し、5.0 重量部未満であると銅ペーストの流 動性が悪くなり、銅ペーストをガラスセラミックグリー ンシートに所定パターンに印刷する際にその印刷性が劣 化する傾向にあり、また40.0重量部を越えると銅ペース トの流動性が高いものとなり、銅ペーストをガラスセラ ミックグリーンシートに所定パターンに印刷塗布する際 にパターンにニジミ等が発生し易い傾向にある。従っ て、前記銅ペーストに添加される溶剤は銅粉末100 重量 部に対して5.0 乃至40.0重量部の範囲としておくことが 好ましい。

【0037】尚、前記銅ペーストは、その内部に絶縁基 体1 と同じ組成から成るフィラーを、銅粉末100 重量部 に対し、1.0 乃至15.0 重量部添加しておくと配線導体2 の電気抵抗値を小さいものに維持したまま配線導体2 を 絶縁基体1 に強固に接続させることができる。従って、 前記銅ペーストにはその内部に絶縁基体と同じ組成から 成るフィラーを銅粉末100 重量部に対して1.0 乃至15.0 重量部の範囲で添加しておくことが好ましい。

【0038】かくして上述の本発明の銅ペーストを使用 して製作された配線基板は、配線導体2 に半導体素子3 等を電気的に接続し、配線導体2を介して半導体素子3 等に電気信号を出し入れすることによって回路配線基板 や半導体素子収納用パッケージとして機能する。

【0039】次に本発明の作用効果を以下に述べる実験 例により説明する。

【0040】(実験例) 先ず、表1 に示す表面が0.02~ 2.0 重量部の酸化アルミニウムを被覆された平均粒径4 μm、BET値0.8 m²/g の銅粉末を6種類準備すると ともに各銅粉末100 gに対して5 gのエチルセルロー ス、15gのジブチルフタレート、15gのブチルカルビト ールアセテートを添加混合して銅ペースト試料を調整す る。

【0041】前記調整した銅ペースト試料を酸化珪素37 重量%、酸化アルミニウム35重量%、酸化マグネシウム 10重量%、酸化ジルコニウム5 重量%、酸化カルシウム 2 重量%、酸化リチウム、酸化ナトリウム、酸化カリウ ム等を微量含む長さ65mm、幅15mm、厚さ0.5 mmのガラス 部未満の添加であると銅ペーストをガラスセラミックグ 50 セラミックスグリーンシート上にスクリーン印刷にて長

さ50mm、幅10mm、厚み20μm の反り測定用パターン及び 直径2mm 、厚み20μmの被着強度測定用パターンを印刷 **塗布し、これを650 ℃以下で脱脂後、950 ℃の温度で焼** 

成し各20個づつのテスト片を得、これらのテスト片につ いて反り測定用パターン上を表面粗さ計で長さ方向に測 定し、該反り測定用パターンの高さ方向への変位量を測 定長さで割った値の平均値を反り値とし、また被着強度 測定用パターンに直径0.5 mm、長さ20mmの銅線の一端を 半田付けし、該銅線の他端をテスト片面に対して垂直に 引っ張り、半田付けした導線の一端が被着強度測定用パ 10

ターンとともにテスト片から取れた時の引っ張り力を被 着強度測定用パターンの面積で割った値の平均値を配線 導体の被着強度とし、更に前記テスト片の反り測定用パ

ターン及び被着強度測定用パターンを倍率10倍の双眼顕 微鏡で観察し、フクレの有無を確認した。

\*【0042】尚、表1に示した各試料における銅粉末の 焼結開始温度は、各試料を約80℃の温度で加熱乾燥し、 各銅ペースト試料に含まれているブチルカルビトールア セテートを飛散させ粉末状としたものをプレス成形機で プレス成形して長さ10mm、直径5 mmの棒状となし、次に これを熱機械分析装置内に設置するとともに常温から約 1000℃の温度まで加熱して収縮の始まった温度を銅粉末 の収縮開始温度として測定した。

【0043】また、表1において試料番号1は銅ペース ト中の銅が酸化アルミニウムで被覆されていない従来の 銅ペーストである。

【0044】上記の結果を表1に示す。

[0045]

【表1】

<b>資料</b> 番号	酸化アルミニウム量(窒量部)	烧結閉始温度 (℃)	被着強度 (Kgf/nm <sup>2</sup> )	反リ (μm/cm)	フクレ
<b>*</b> 1	0	6 1 0	2.0	1 5 0	有り
2	0.01	630	2.0	100	有り
3	0.02	700	2.5	6.0	無し
4	0.05	740	3.0	4 0	無し
5	0.1	770	3.0	4 0	無し
6	0.5	790	2. 5	5 0	無し
7	1.0	8 1 0	2.5	6 0	無し
8	3.0	890	2.0	7 0	無し

【0046】表1からも判るように、本発明の酸化アル 40 ミニウムで被覆した銅粉末を含有する銅ペーストは、銅 が酸化アルミニウムで被覆されていない従来の銅ペース トよりもパターンのテスト片への被着強度が強く、また テスト片の反りも小さなものとなっている。特に銅粉末 を被覆する酸化アルミニウムの量が0.02乃至1.0 重量部 の銅粉末を含有する銅ペーストを使用したものはテスト 片の反りが50μm 以下と極めて小さく、また銅金属層の テスト片への被着強度も2.5Kg/mm²と極めて強固なもの となる。また本発明の酸化アルミニウムで被覆した銅粉

されなかった。

[0047]

【発明の効果】本発明の銅ペーストによれば、表面が酸 化アルミニウムで被覆された銅粉末を含有させたことか ら、焼結開始温度がガラスセラミックスの焼結開始温度 (約700~800℃) に近似し、且つ銅ペーストに含まれ るバインダーが完全に分解飛散する温度(650℃)以上 である700 ~800 ℃となり、その結果、銅ペーストが印 刷塗布されたガラスセラミックスグリーンシートを焼成 し、ガラスセラミックスと銅粉末とを焼結一体化させる 末を含有する銅ペーストを使用したものはフクレが確認 50 ことにより配線基板を製作する際、銅ペーストは該銅ペ

9

ーストに含まれるバインダーが完全に分解飛散された 後、ガラスセラミックスと略同時に焼結収縮して配線基 板が平坦となるとともに配線導体の絶縁基体への被着強 度が極めて大きなものとなり、また配線導体にフクレが 発生することもない。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の銅ペーストを用いて製作される配線基板の一実施例を示す断面図である。

【図2】本発明の銅ペーストに使用される表面が酸化ア

ルミニウムで被覆された銅粉末を説明するための図である。

10

## 【符号の説明】

1・・・絶縁基体

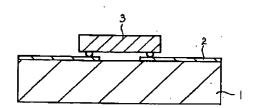
2・・・配線導体

3・・・半導体素子

4・・・酸化アルミニウム

5・・・銅粉末

【図1】



【図2】

